


## IMPROVED PHOTORESIST COMPOSITION

**Patent number:** JP6266112  
**Publication date:** 1994-09-22  
**Inventor:** BREYTA GREGORY; KNORS CHRISTOPHER J; ITO HIROSHI; SOORIYAKUMARAN RATNAM  
**Applicant:** INTERNATL BUSINESS MACH CORP <IBM>  
**Classification:**  
 - international: G03F7/039; G03F7/004; H01L21/30  
 - european:  
**Application number:** JP19930266844 19931026  
**Priority number(s):**

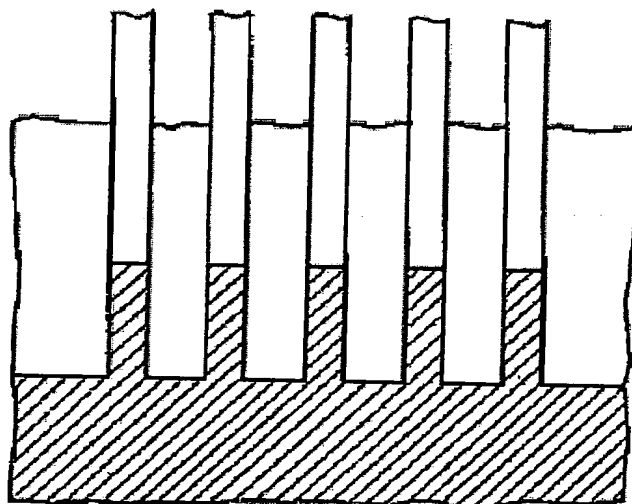
**Also published as:**

 EP0605089 (A2)  
 EP0605089 (A3)  
 EP0605089 (B1)

**Abstract of JP6266112**

**PURPOSE:** To obtain a chemically sensitized photoresist compsn. having high heat stability and sensitive to an acid.

**CONSTITUTION:** This photoresist compsn. contains a photosensitive acid generating body and a polymer contg. a reactional product of hydroxystyrene with an acrylate, a methacrylate or a mixture of them, has improved heat stability and is almost independent of pollutants in air.



1µm 20.0kV 2.00E4 0023/02 1179435

Data supplied from the esp@cenet database - Worldwide

特開平 6-266112

(43) 公開日 平成 6 年 (1994) 9 月 22 日

(51) Int. Cl.<sup>5</sup> 識別記号 F I  
G03F 7/039 501  
7/004 503  
H01L 21/30 7352-4M

審査請求 有 請求項の数 7 O L (全 6 頁)

(21) 出願番号 特願平 5-266844

(22) 出願日 平成 5 年 (1993) 10 月 26 日

(31) 優先権主張番号 9 7 0 7 4 5

(32) 優先日 1992 年 11 月 3 日

(33) 優先権主張国 米国 (U S)

(71) 出願人 390009531

インターナショナル・ビジネス・マシーンズ・コーポレーション

INTERNATIONAL BUSIN  
ESS MACHINES CORPO  
RATIONアメリカ合衆国 10504、ニューヨーク州  
アーモンク (番地なし)

(72) 発明者 グレゴリー・ブレイト

アメリカ合衆国 95141、カリフォルニア州  
サンノゼ、マッキーン・ロード 23900

(74) 代理人 弁理士 合田 潔 (外 3 名)

最終頁に続く

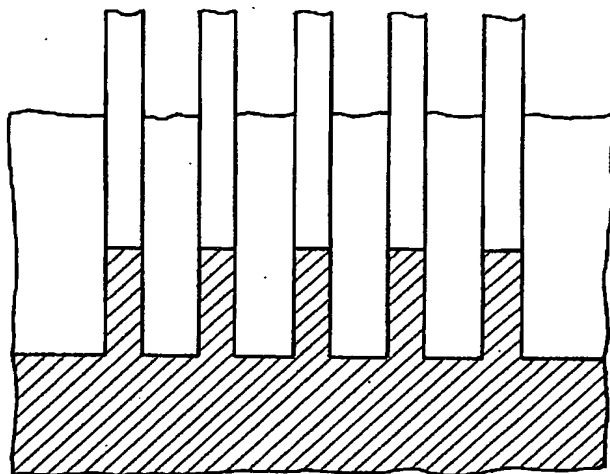
(54) 【発明の名称】 改良型フォトレジスト組成物

(57) 【要約】

【目的】 本発明の目的は、化学的に増感されたフォトレジスト組成物を改良することにある。

【構成】 本発明のフォトレジスト組成物は、( i ) 感光性酸発生体と、( ii ) 重合体であって、( ア ) ヒドロキシスチレンと、( イ ) アクリレート、メタクリレート、またはアクリレートとメタクリレートの混合物との反応生成物を含む上記重合体とを含む。

【効果】 本発明によれば、熱安定性が改良され、空気中の汚染物質の影響を受けにくいフォトレジスト組成物が得られる。



1μm 20.0kV 2.00E4 0023/02 1179435

## 【特許請求の範囲】

## 【請求項 1】感光性酸発生体と、

重合体であって、

ヒドロキシスチレンと、

アクリレート、メタクリレート、またはアクリレートとメタクリレートの混合物とを含む上記重合体とを含む感光性レジスト組成物。

【請求項 2】上記重合体が、4-ヒドロキシスチレンとメタクリレートの共重合体であることを特徴とする、請求項 1 の組成物。

【請求項 3】上記重合体が、4-ヒドロキシスチレンとアクリレートの共重合体であることを特徴とする、請求項 1 の組成物。

【請求項 4】上記酸発生体が、

N-カンフォルスルホニルオキシナフタリミド、またはN-ペンタフルオロフェニルスルホニルオキシナフタリミドであることを特徴とする、請求項 2 および 3 の組成物。

【請求項 5】N-カンフォルスルホニルオキシナフタリミドと、

4-ヒドロキシスチレンとt-ブチルアクリレートとの共重合体とを含む感光性レジスト組成物。

【請求項 6】アセトキシスチレンをアクリレートと共重合して共重合体を生成する工程と、

上記共重合体を非水性溶剤中で塩基により脱アクリル化する工程とを含むヒドロキシスチレンとアクリレートの共重合体の製法。

【請求項 7】アセトキシスチレンをメタクリレートと共重合して共重合体を生成する工程と、

上記共重合体を非水性溶剤中で塩基により脱アクリル化する工程とを含むヒドロキシスチレンとメタクリレートの共重合体の製法。

## 【発明の詳細な説明】

## 【0001】

【産業上の利用分野】本発明は、集積回路の製造に使用される改良されたリソグラフィ用フォトリソグリストに関するものである。

## 【0002】

【従来の技術】当業界では、リソグラフィ技術を使用して製造する超小型電子装置の回路密度を増大することが望まれている。チップ 1 個当たりの部品数を増加させる方法の 1 つは、チップ上の最小フィーチャ寸法を減少させることであるが、これにはリソグラフィの解像度を高める必要がある。現在使用されている中紫外スペクトル範囲（たとえば 350 nm ないし 450 nm）より短い波長の放射線（たとえば 190 nm ないし 315 nm の深紫外線）を使用すると、解像度が高くなる可能性がある。しかし、深紫外線を使用すると、同じエネルギー・ドーズ量で移動する光子が少なくなり、同一の光化学応答を得るために、露光線量（ドーズ量）を高める必要があ

る。さらに、現在のリソグラフィ装置は、深紫外スペクトル領域では出力が大幅に減衰する。

【0003】感度を改善するため、いくつかの酸触媒による化学的に増感（増感）されたレジスト組成物が開発されている。その例は、米国特許内 4491628 号明細書、およびナラマス（Nalamasu）他、“An Overview of Resist Processing for Deep-UV Lithography”、J. Photopolym. Sci. Technol.、4、299、（1991 年）に開示されている。これらのレジスト組成物は、一

10 般に感光性の酸発生体と、酸に対して感受性を有する重合体とを含む。この重合体は、重合体の主鎖に結合し、プロトンに向かって反応する、酸に対して感受性を有する側鎖（ペンダント）基を有する。光酸発生体は、像に従って放射線で露光すると、プロトンを発生する。レジスト皮膜を加熱すると、プロトンが、重合体の主鎖からのペンダント基の触媒的開裂を引き起こす。プロトンは開裂反応では消費されず、次の開裂反応の触媒となり、これによりレジストの光化学応答を化学的に増感する。開裂した重合体は、アルコールや塩基水溶液などの極性

20 現像剤に可溶であるが、未露光の重合体はアニソールなどの非極性有機溶剤に可溶である。このようにして、レジストは、現像液溶剤の選択により、マスクのポジティブまたはネガティブの像を形成する。

【0004】化学的に増感されたレジスト組成物は一般に適当なリソグラフィ感度を有するが、ある種の用途では、（i）熱分解および塑性流動に対する熱安定性を増大し、（ii）空気中の化学汚染物質の存在下での安定性を増大することにより、その性能を改善することができる。たとえば、ある半導体製造工程では、現像後の温度

30 （たとえばエッチング、イオン注入など）が、200℃に達する。米国特許第 4939070 号および第 4931379 号明細書には、現像後の段階での熱安定性が増大した、化学的に増感された酸に対して感受性を有するレジスト組成物が開示されている。上記特許のレジスト組成物は、酸に対して感受性を有する側鎖基の開裂後に水素結合を生成して、重合体の熱安定性を増大させる。上記特許では、水素結合が、酸に対して感受性を有する側鎖を、容認できないほど熱的に不安定にすることが知られているため、開裂反応前に水素結合が生じるのを避

40 けている。上記特許のレジストは適当な熱安定性を有するが、感度が低く、したがってある種の用途には適当ではない。

【0005】化学汚染に関して、マクドナルド（MacDonald）他、SPIE 1466 2、1991 年は、作像機構の触媒の性質により、化学的に増感されたレジスト・システムが、塩基性有機物質など、空気中の微量の汚染物質に対して感受性を有することを報告している。これらの物質は、皮膜中の現像された像を劣化させるため、現像された像の線幅が制御できなくなる。基板に皮

50 膜を付着させてから像を現像するまでの時間が長かつ

変動の大きい製造工程では、この問題はさらに深刻になる。レジストをこのような空気中の汚染物質から保護するためには、コーティングした皮膜の周囲の空気を注意深く濾過して、このような物質を除去する。代替方法としては、レジスト皮膜を保護重合体層でオーバーコートする。しかし、これらは面倒な工程である。

#### 【 0 0 0 6 】

【発明が解決しようとする課題】したがって、当技術分野ではなお、半導体製造に使用するための、熱安定性が高く、空气中に化学汚染物質が存在しても安定な、酸に対して感受性を有する化学的に増感されたフォトレジスト組成物が必要である。

【 0 0 0 7 】本発明の目的は、酸に対して感受性を有する化学的に増感されたフォトレジスト組成物を提供することにある。

#### 【 0 0 0 8 】

【課題を解決するための手段】本発明は、( i ) 感光性酸発生体と、( ii ) 重合体であって、( ア ) ヒドロキシスチレンと、( イ ) アクリレート、メタクリレート、またはアクリレートとメタクリレートの混合物とを含む上記重合体と、を含む、フォトレジスト組成物に関するものである。好ましい重合体は 4-ヒドロキシスチレンとメタクリレートの共重合体、4-ヒドロキシスチレンとアクリレートの共重合体である。これらは、アセトキシスチレンとメタクリレートまたはアクリレートとを共重合し、非水性溶剤中で塩基により脱アクリル化することにより得られる。好ましい酸発生体は、N-カンフォルスルホニルオキシナフタリミド、N-ベンタフルオロフェニルスルホニルオキシナフタリミドである。本発明の好ましい感光性レジスト組成物は、N-カンフォルスルホニルオキシナフタリミドと、4-ヒドロキシスチレンと  $\alpha$ -ブチルアクリレートとの共重合体と、を含む。本発明のレジストは、高いリソグラフィ感度と、高い熱安定性を有する。本発明のレジストはまた、空气中に化学汚染物質が存在しても、驚異的な安定性を示す。本発明はまた、レジスト組成物中の重合体の製法にも関する。本発明のフォトレジスト組成物は、集積回路チップを製造するための半導体製造に有用である。

#### 【 0 0 0 9 】

【実施例】本発明は、( i ) 感光性酸発生体と、( ii ) 重合体であって、( ア ) ヒドロキシスチレンと、( イ ) アクリレート、メタクリレート、またはアクリレートとメタクリレートの混合物との反応生成物を含む上記重合体と、を含む、化学的に増感された感光性レジスト組成物に関するものである。

【 0 0 1 0 】重合体中のヒドロキシスチレン単量体またはオリゴマー成分は、レジスト組成物中の重合体に塩基溶解性を与える。ヒドロキシスチレンは、バラまたはメタ異性体が適当であり（バラが好ましい）、ハロゲン、メトキシ、低級アルキル（たとえばメチルまたはエチ

ル）など、重合体のリソグラフィ特性を損なわないものである。様々な置換基で置換することができる。 $\alpha$ -メチルヒドロキシスチレンも、本発明の重合体に使用できる。

【 0 0 1 1 】重合体中のアクリレートまたはメタクリレートの単量体またはオリゴマー成分は、重合体に酸に対する感受性を与える。アクリレートまたはメタクリレートのエステル基は、酸に不安定であり、重合体がアルカリ性現像液または極性溶剤に溶解するのを阻止する。像に従って放射線で露光すると、光で発生した酸がエステル基を開裂させ、それが溶解を阻止するエステルから塩基に可溶性の有機酸官能基に変換され、それによって組成物の現像が可能になる。アクリレートまたはメタクリレートは、各種のアルキルまたはアリールエステルで置換したものでもよい。適当なエステル置換基は、 $\alpha$ -ブチル基および  $\alpha$ -メチルベンジル基である。

【 0 0 1 2 】本発明の方法で使用される共重合体は、ランダム共重合体を生成する標準のラジカル共重合により調製することができる。たとえば、メタクリル酸  $\alpha$ -ブチルを、( i ) p- $\alpha$ -ブトキシカルボニルオキシスチレン（ヒドロキシスチレンの前駆単量体）と共重合させた後、 $\alpha$ -ブトキシカルボニル基の熱開裂または温和な酸分解によって p-ヒドロキシスチレンとメタクリル酸  $\alpha$ -ブチルの共重合体を形成するか、または( ii ) p- $\alpha$ -ブチル（ジメチル）シリルオキシスチレンと共重合させた後、フッ化物で脱シリル化することができる。別法として、また好ましくは、アセトキシスチレンをアクリレートまたはメタクリレートと共重合させる。一般に、アセトキシスチレンを窒素中で約 50 ないし 100 °C の高い温度で、トルエンや THF などの適当な溶剤に溶かしたエステル単量体および少量の過酸化ベンゾイルなどのフリー・ラジカル触媒と混合する。生成した重合体、すなわちアセトキシスチレンとアクリレートの共重合体を、アルコール（メタノールまたはプロパノール）などの非水性溶剤中で、温和な塩基（たとえばジメチルアミノピリジン、水酸化アンモニウム、炭酸アンモニウム、または重炭酸アンモニウム）で脱アクリル化して、ヒドロキシスチレンとアクリレートの共重合体を形成する。また別法として、ヒドロキシスチレンとアクリレートまたはメタクリレートとの共重合体はブロック共重合体でもよい。

【 0 0 1 3 】共重合体は、所期の溶解速度または感度に応じて、50 ないし 90 モル% の範囲のヒドロキシスチレン単位を含有することが好ましい。重合体は、数平均分子量（ポリスチレンを標準）が 7000 ないし 50,000 のものが適当である。この共重合体は、約 140 ないし 170 °C の高いガラス転移温度を有する。この共重合体はまた、酸に対する感受性が高い。共重合体の酸に不安定なエステル基は、フェノール性水酸基の存在下で、約 180 °C の温度まで驚異的に熱安定性が高い。これに

より、組成物の皮膜の露光前の加熱が可能になり、リソグラフィ性能がかなり改良される。

【0014】本発明の組成物には、各種の感光性酸発生体が使用できる。一般に、適当な酸発生体は熱安定性が高い（たとえば160℃を超える温度まで）ので、露光前の加工中に劣化することはない。本発明で使用する適当な酸発生体には、ヘキサフルオロアンチモン酸トリアリールスルホニウム、ジアリールヨードニウム金属ハライド、およびピロガロールのトリスルホネート、N-スルホニルオキシナフタルイミド類などある種の非イオン性酸発生体がある。好ましいものは、トリフェニルスルホニウムトリフレート、およびN-カンフォルスルホニルオキシナフタルイミドやN-ペンタフルオロベンゼンスルホニルオキシナフタルイミドなどのN-スルホニルオキシナフタルイミド酸発生体である。

【0015】本発明の組成物は、標準のリソグラフィ作像工程で容易に使用できる。一般に、このような工程の第1段階では、適当な溶剤に溶解した重合体と感光性酸発生体を含む皮膜で基板をコーティングする。適当な基板には、シリコン、セラミック、重合体などがある。適当な注型用有機溶剤には、エチルセロソルブアセテート、シクロヘキサノン、プロピレングリコールモノメチルエーテルアセテートなどがある。皮膜は一般に、有機溶剤に溶解した重合体約80ないし99.5重量%と、酸発生体約0.5ないし20重量%を含む。任意選択により、皮膜は、皮膜の溶解速度、耐エッチング性、光学濃度、放射線感受性、接着性などを調整するため、重合体や小分子（たとえばポリヒドロキシステレン）などの添加剤を含有してもよい。この皮膜は、スピン・コーティング、スプレー・コーティング、ドクター・ブレードイング、電着など、周知の技術を使用して基板にコーティングすることができる。

【0016】一般に、皮膜を露光する前に、皮膜を低温で加熱して溶剤を除去する。しかし、重合体の本発明の皮膜は、酸に不安定なエステル基の熱安定性を含めて、重合体が独特な熱安定性を有するため、露光前の加熱工程で高温に加熱することができる。好ましくは、皮膜を重合体のガラス転移温度より少なくとも約20℃低い温度に加熱する。さらに好ましくは、皮膜を重合体のガラス転移温度（T<sub>g</sub>）またはこれより高く、酸に不安定なエステルの熱開裂温度より低い温度に、少なくとも約10ないし15秒（好ましくは最低30秒）の短時間、または約15分間加熱する。この高温の露光前加熱工程は、皮膜中の像の現像前の長時間で変動する露光前時間および露光後時間中、皮膜および皮膜中に形成された未現像の像を、空気中の化学汚染物質による劣化から驚異的に保護する働きをする。

【0017】重合体のガラス転移温度（T<sub>g</sub>）は、差動走査熱量計やダイナミック機械分析などの周知の方法で測定することができる。重合体の酸に不安定な基の熱開

裂温度は、材料を一定の速度で加熱し、重量損失を記録する熱重量分析により測定することができる。赤外分光分析では、いくつかのサンプルを加熱し、サンプルの赤外スペクトルを分析して、酸に不安定な基の熱開裂の程度を決定する。溶解分析は、いくつかの皮膜を様々な温度に加熱し、現像後の皮膜の厚みの減少を求める。

【0018】一般に、露光前ベーキングの後、皮膜を像に従って電子線または電磁放射線、好ましくは紫外線やX線などの電磁放射線、好ましくは波長が190ないし315nmの深紫外線、最も好ましくは、248nmの深紫外線で露光する。適当な放射線源には、水銀、水銀・キセノン、エキシマ・レーザ、キセノン・ランプ、電子線、またはX線がある。一般に、露光線量は100ミリジュール/cm<sup>2</sup>未満、好ましくは50ミリジュール/cm<sup>2</sup>未満である。一般に、皮膜の露光は常温で行う。皮膜の露光領域で、感光性酸発生体が遊離酸を生成する。放射線量が非常に低いため、放射線によって生じるエステル基の開裂と、放射線によって生じる重合体の主鎖の切断分解は無視できる程度である。この遊離酸が、露光領域の重合体のエステル基の酸触媒による開裂を引き起こす。エステル基の開裂により、重合体の溶解速度が変化し、皮膜の露光領域と非露光領域の溶解度の差により、皮膜中の像の水溶性塩基による現像が可能になる。

【0019】皮膜を放射線で露光した後、高温、好ましくは約110℃ないし160℃、さらに好ましくは約130℃ないし約160℃に、約30ないし300秒間再び加熱する。この高温は、一部はエステルの側鎖基の酸触媒による開裂を促進させる。しかし、この高温の露光後ベーキングにより、本発明のフォトレジスト組成物中の現像した像のコントラストおよび解像度も驚異的に大きく改善される。

【0020】本発明の工程の最終段階は、皮膜中の像の現像である。適当な現像技術は、当業者には周知のものである。好ましくは、像は溶剤で現像し、環境保護のために好ましくは水性塩基溶剤、好ましくは水酸化テトラアルキルアンモニウムなどの金属イオンを含有しない溶剤で現像する。皮膜中の像は解像度が高く、側壁が垂直で、空気中の化学汚染物質による欠陥がない。さらに、この皮膜は後の処理で熱安定性を有するように、T<sub>g</sub>が高い。また、皮膜は、後のデバイス製造に備えて、乾式エッチングに対する抵抗力が高い。

【0021】下記の例で、本発明の製法および工程の使用を詳細に説明する。この詳細な製法は、上記で一般的に記述した方法の範囲内に含まれ、その例を示すためのものである。これらの例は、例示のためのものにすぎず、本発明の範囲を限定するものではない。

【0022】例1 4-アセトキシステレンとt-ブチルメタクリレート（80：20）の合成  
4-アセトキシステレン25.90g（0.16モ

ル)、 $t$ -ブチルメタクリレート 5.70 g (0.04 モル)、および乾燥 THF 32 g を、磁気攪拌棒と還流冷却器の付いた丸底フラスコに入れた。過酸化ベンゾイル 1.25 g をこの混合物に添加し、フラスコを排気し、ファイヤストーン弁を使って 4 倍量の窒素でバージした。窒素中で内容物を攪拌しながら 65℃ (オイル・バス) で 54 時間加熱した。その後、粘性の混合物を室温まで冷却し、THF 150 ml で希釈し、攪拌しながら脱イオン水 2 リットル中に滴下した。沈殿した重合体を濾過 (フリット) し、60℃ で真空乾燥した。収量は 30.68 g であった。

【0023】例 2 4-ヒドロキシスチレンと  $t$ -ブチルメタクリレートの共重合体 (80:20) の合成  
4-アセトキシスチレンと  $t$ -ブチルメタクリレートの共重合体 20 g と、メタノール 200 ml を、磁気攪拌棒、還流冷却器、および窒素導入口の付いた丸底フラスコに入れた。4-ジメチルアミノピリジン 2 g (0.016 モル) をこの懸濁液に添加し、内容物を攪拌しながら加熱して、17 時間還流させた。反応生成物 (NaCl プレート上の薄膜) の赤外スペクトルは、この時点までに反応が完了したことを示していた。内容物を室温まで冷却し、氷酢酸 2.16 g (0.036 モル) をメタノール 5 ml に溶解した溶液を加え、30 分間攪拌した。その後、溶液を脱イオン水 2 リットル中に滴下し、重合体を濾過し、真空乾燥した。この重合体をアセトン 150 ml に再び溶解し、脱イオン水 1.5 リットルから再結晶した。重合体を濾過し、60℃ で真空乾燥した。収量は 13.11 g であった。

【0024】例 3 リソグラフィ特性  
35 モル% の  $t$ -ブチルメタクリレート単位を含有する、重量平均分子量が 36,100 の、メタクリレートと  $p$ -ヒドロキシスチレンの共重合体を、4.75 重量% のヘキサフルオロアンチモン酸トリフェニルスルホニ

ウムとともに、プロピレングリコールモノメチルエーテルアセテートに溶解した。皮膜を 180℃ で 2 分間露光前ベーキングし、キャノン・エキシマ 248 nm ストップ・レーザで露光し、130℃ で 1 分間露光後ベーキングを行い、MF319 で 60 秒間現像した。図 1 に、T 字形頂部構造のない真っ直ぐな側壁を有するポジティブ像を示す皮膜の走査電子顕微鏡写真をスケッチした図を示す。

【0025】例 4 リソグラフィ性能

10  $p$ -ヒドロスチレンと  $t$ -ブチルアクリレートの共重合体 (組成 65:35、重量平均分子量 34,600) を、2.5 重量% の  $N$ -カンフォルスルホンルオキシナフタルイミドをプロピレングリコールモノメチルエーテルアセテートに溶解した溶液と混合した。皮膜をスピン・コーティングし、150℃ で 2 分間露光前ベーキングを行い、開口数 0.42 の GCA KrF エキシマ・レーザ・ステッパで露光し、2 時間放置した後、150℃ で 2 分間露光後ベーキングを行い、MF321 で 60 秒間現像した。図 2 に、皮膜の走査電子顕微鏡写真をスケッチした図を示す。この写真は、空気中の化学汚染物質に露出したことによる線幅のシフトや像の劣化のない、0.35  $\mu$ m の線とスペースのアレイを有するポジティブ像を示す。

【0026】

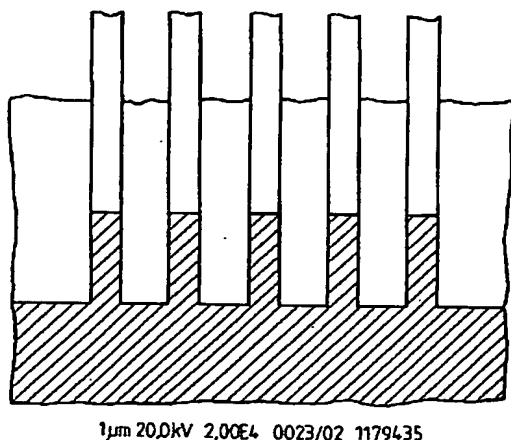
【発明の効果】以上述べたように、本発明によれば改良された酸に対して感受性を有する化学的に増感されたフォトリソ組成物が得られる。

【図面の簡単な説明】

【図 1】現像後の本発明のレジストの走査顕微鏡写真をスケッチした図である。

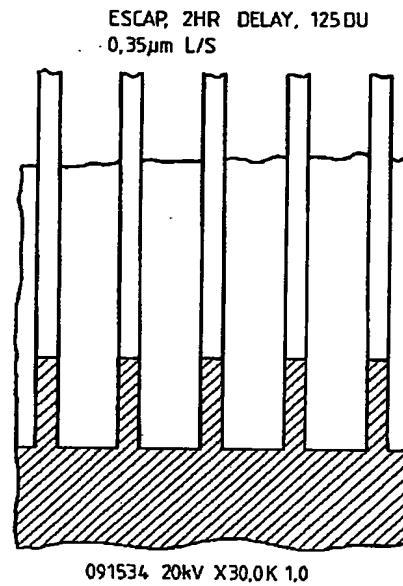
【図 2】現像後の本発明のレジストの走査顕微鏡写真をスケッチした図である。

【図 1】



1μm 20.0kV 2.00E4 0023/02 1179435

【図2】




---

フロントページの続き

(72)発明者 クリストファー・ジョン・ノアズ  
アメリカ合衆国 08800、ニュージャージー  
州バウンド・ブルック、ウェスト・メド  
ウ・ドライブ 934

(72)発明者 伊藤 洋  
アメリカ合衆国 95120、カリフォルニア州  
サンノゼ、エコー・リッジ・ドライブ  
7149

(72)発明者 ラトナム・スーリヤクマラン  
アメリカ合衆国 12524、ニューヨーク州イ  
ースト・フィッシュキル、ラウドン・ドラ  
イブ 15 3ディー